

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

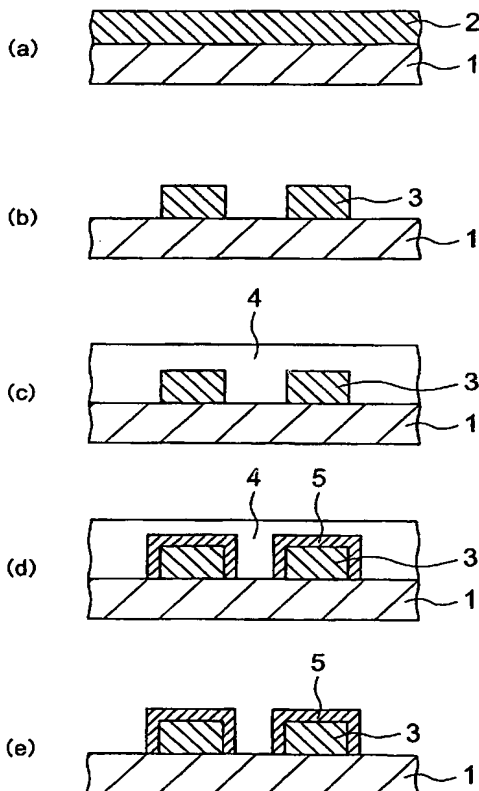
(10) 国際公開番号
WO 2004/087773 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 16/00, (72) 発明者; および
8/00, C08L 29/00, G03F 7/40 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西川 雅人
(NISHIKAWA, Masato) [JP/JP]; 〒4371496 静岡県小
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003650 笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャパン
(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004) 株式会社内 Shizuoka (JP). 高橋 清久 (TAKAHASHI,
Kiyohisa) [JP/JP]; 〒4371496 静岡県小笠郡大東町
(25) 国際出願の言語: 日本語 千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャパン 株式会社内
(26) 国際公開の言語: 日本語 Shizuoka (JP).
(30) 優先権データ: (74) 代理人: 鐘尾 宏紀, 外 (KANAOKI, Hiroki et al.); 〒
特願 2003-090376 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003) JP 1010063 東京都千代田区神田淡路町 2 丁目 1 0 番
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラリ 1 4 号 ばんだいビル 2 階 むつみ国際特許事務所 千
アント インターナショナル リミテッド (CLARIANT 代田オフィス Tokyo (JP).
INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH4132 ムッテン (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
ツ 1 ロートハウスシュトラッセ 6 1 (CH). 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: AUXILIARY FOR FORMING FINE PATTERN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 微細パターン形成補助剤及びその製造法



(57) Abstract: A modified polyvinyl alcohol (PVA) protected by a protective group, wherein the content of high-molecular components having a weight-average molecular weight, as determined through measurement by gel permeation chromatography and calculation for standard polyethylene glycol, of 250,000 or higher is up to 1,000 ppm of the modified polyvinyl alcohol. This modified PVA is produced by treating a water-soluble modified PVA, e.g., acetalized PVA, with ion exchange, subsequently subjecting the polymer to the elimination of metal ions and acids, and then heating the resultant PVA at a temperature of 80°C or higher. Also provided is an auxiliary for fine-pattern formation which comprises the modified PVA, a water-soluble crosslinking agent, and either water or a mixed solvent comprising water and a water-soluble organic solvent.

[続葉有]



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の保護基で保護された変性ポリビニルアルコール (PVA) は、ゲル透過クロマトグラフィー法により求めてポリエチレングリコール標準物質より計算した重量平均分子量が25万以上である高分子量体成分の量が、当該変性ポリビニルアルコール中1000ppm以下である変性PVAである。この変性PVAは、アセタール化PVAなどの水溶性変性PVAをイオン交換処理して、脱金属イオン、脱酸を行った後、80℃以上の加熱処理を行うことにより製造される。本発明の微細パターン形成補助剤は、前記本発明の変性PVAと水溶性架橋剤と水又は水及び水溶性有機溶剤との混合溶媒を含有する。

明 細 書

微細パターン形成補助剤及びその製造法

5 技術分野

本発明は、半導体等の電子部品やマイクロマシンなどの三次元微細構造物を製造する際の微細加工において、フォトレジストパターン上に適用され、レジストパターンを太らせ、露光波長の限界解像以下のサイズのレジストパターンを形成できるパターン形成方法で用いられる微細パターン形成補助剤及びこの補助剤の原料ポリマー並びに原料ポリマーの製造法に関する。

背景技術

従来、半導体等の電子部品や三次元微細構造物などの製造における微細加工においては、フォトリソグラフィ法が一般に利用されている。フォトリソグラフィ法においては、レジストパターンを形成するため、ポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物が用いられている。これら感放射線性樹脂組成物のうち、ポジ型フォトレジストとしては、例えば、アルカリ可溶性樹脂と感光性物質であるキノンジアジド化合物とからなる感放射線性樹脂組成物が広く利用されている。

ところで、近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、微細電子デバイス製造業界においてはデザインルールがクォーターミクロン或いは更にそれ以下への微細化が求められている。このようなデザインルールの更なる微細化に対応するためには、露光光源として可視光線或いは近紫外線（波長400～300nm）など従来使用されてきたものでは充分でなく、KrFエキシマレーザー（248nm）やArFエキシマレー

ザー（193 nm）等の遠紫外線、更にはX線、電子線等のようなより短波長の放射線を用いることが必要とされ、これら露光光源を用いるリソグラフィープロセスが提案され、実用化されつつある。このデザインルールの微細化に対応するべく、微細加工の際にフォトレジストとして用いられる感放射線性樹脂組成物にも高解像性のものが要求されている。さらに、感放射線性樹脂組成物には、解像性に加え、感度、画像寸法の正確さなどの性能向上も同時に求められている。これに応えるべく、短波長の放射線に感光性を有する高解像度の感放射線性樹脂組成物として、

「化学増幅型感放射線性樹脂組成物」が提案されている。この化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、放射線の照射により酸を発生する化合物を含み、放射線の照射によりこの酸発生化合物から酸が発生され、発生された酸による触媒的な画像形成工程により、高い感度が得られる点等で有利であるため、従来の感放射線性樹脂組成物に取って代わり、普及しつつある。

しかしながら、KrFエキシマレーザー（248 nm）によるパターン形成も現在の望まれている微細パターンのサイズには追いついておらず、ArFエキシマレーザー（193 nm）によるプロセスもまだ実用化されていない状況である。そこでKrFエキシマレーザーを用いるパターン形成プロセスにより化学増幅型レジストを用いレジストパターンを形成し、このレジストパターン上に酸により架橋、硬化する水溶性樹脂組成物である微細パターン形成補助剤を塗布して水溶性樹脂膜をパターン上に形成し、全面露光及び／又は加熱することによりレジストパターンから酸を水溶性樹脂膜へ拡散させ、これによって水溶性樹脂膜を架橋、硬化させ、現像液に不溶化させた後、未硬化部を現像により除去してレジストパターンを太らせ、結果としてレジストパターン間の幅を狭くすることによってレジストパターンの微細化を図り、実効的に露光波

長の解像限界以下の微細レジストパターンを形成する微細パターン形成方法が提案されている（例えば、特開平５－２４１３４８号公報、特開平６－２５０３７９号公報、特開平１０－７３９２７号公報参照）。この方法は、短波長用の露光装置等の高価な設備投資をすることなく、レジストパターンのスペース部の寸法を効果的に縮小することができるため、
5 有用な方法として注目されている。この微細パターンの形成に用いられる水溶性樹脂組成物からなる微細パターン形成補助剤は、既に、例えば R E L A C S シリーズ（クラリアント社製）として上市されている。

上記補助剤は、特有の保護基で保護された水溶性又はアルカリ可溶性の変性ポリビニルアルコール（以下、単に「変性ポリビニルアルコール」ということもある。）を成分として含んでいるが、ポリビニルアルコールは水素結合による会合体を生成することが知られている。この会合体は、高分子ゲルの一種であり、分子間水素結合によって系全体がつながった三次元網目構造の溶媒膨潤体と見ることができる。また、ポリビニルアルコールは結晶性高分子であり、その架橋点は、微結晶と微結晶間に閉じ込められたからみあい点であると考えられている。この会合体は水溶液中で非常に強固であり、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のサイズのフィルターを使用する際に濾過速度の減少等の不具合を生じる場合があるし、また塗布膜の異物の原因になりうる問題を抱えている。さらに、この会合体は、除去されても経時とともに再度生成されていくという、経時安定性の問題
10
15
20 も抱えている。

微細パターン形成補助剤の原料として用いられる変性ポリビニルアルコールもポリビニルアルコールと同様、会合などに基づく高分子量体成分を含み、ろ過性及び経時安定性に問題があり、この変性ポリビニルアルコールを用いて形成された微細パターン形成補助剤にも、前記と同様の問題がある。更に、変性ポリビニルアルコールを用いた微細パターン
25

形成補助剤には、基板に塗布する際に塗布欠陥が発生するという問題及び微細パターン形成補助剤をレジストパターン上に塗布し、露光、加熱等の後に硬化されていない微細パターン形成補助剤を現像除去する際に、不要な微細パターン形成補助剤が除去されずに残ることによるパターンの現像欠陥の問題もある。

したがって、本発明の目的は、上記したような問題が改善された、即ち、ろ過性が良好であり、塗布欠陥、現像欠陥の発生個数が少なく、経時安定性も良好な半導体製造等で用いられる微細パターン形成補助剤を提供することである。

また、本発明の他の目的は、上記微細パターン形成補助剤において構成材料として用いられる、ろ過性、経時安定性に優れた変性ポリビニルアルコール及びその製造方法を提供することである。

発明の開示

上記のような状況に鑑み、本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、変性ポリビニルアルコールを含む微細パターン形成補助剤において、変性ポリビニルアルコールに含有される、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）法により求めてポリエチレングリコール標準物質より計算した重量平均分子量で25万を超える高分子量体成分が特定量以下である場合に、上記好ましい特性を有する補助剤が得られること、また、このような特性を有する変性ポリビニルアルコールは、変性ポリビニルアルコールから必要に応じ不純物を除去した後に加熱処理を行うことにより得られることを見出して、本発明を成したものである。

すなわち、本発明は、保護基で保護された変性ポリビニルアルコール、水溶性架橋剤、及び水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を含有する微細パターン形成補助剤において、前記保護基で保護された変性ポリビ

ニルアルコールの、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）法により求めてポリエチレングリコール標準物質より計算した重量平均分子量が25万以上の高分子量体成分量が、当該変性ポリビニルアルコール中1000ppm以下であることを特徴とする微細パターン形成補助剤に関する。

また、本発明は、上記微細パターン形成補助剤において、上記保護基で保護された変性ポリビニルアルコールが、酸分及び金属イオンの除去処理がなされたものであることを特徴とする微細パターン形成補助剤に関する。

また、本発明は、ゲル透過クロマトグラフィー法により求めてポリエチレングリコール標準物質より計算した重量平均分子量が25万以上の高分子量体成分量が、1000ppm以下であることを特徴とする保護基で保護された変性ポリビニルアルコールに関する。

また、本発明は、保護基で保護された変性ポリビニルアルコールの溶液を80℃以上の温度で加熱処理することを特徴とする、前記特性を有する保護基で保護された変性ポリビニルアルコールの製造方法に関する。

また、本発明は、上記保護基で保護された変性ポリビニルアルコールの製造方法において、保護基で保護された変性ポリビニルアルコール溶液の加熱が、当該溶液中の酸分及び金属イオンを除去する工程の後に行われることを特徴とする保護基で保護された変性ポリビニルアルコールの製造方法に関する。

図面の簡単な説明

第1図は、微細パターン形成補助剤を用いて、レジストパターンを太らせ、レジストパターン間のサイズを狭くし、解像限界以下のパターン寸法幅を有するレジストパターンを形成する工程を説明する説明図であ

る。

発明の詳細な説明

以下、本発明を更に詳細に説明する。

5 本発明において、保護基で保護された変性ポリビニルアルコールの保護基としては、ホルミル基、アセチル基、マロニル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、ホルマール基、アセタール基、ブチラール基、*t*-ブトキシカルボニル基、エトキシエチレン基などが挙げられる。これらの保護基で保護された変性ポリビニルアルコールは、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）法により求めてポリエチレングリコール標準物質より計算した重量平均分子量（以下、単に「GPCによる重量平均分子量」という。）25万以上の高分子量体成分が、変性ポリビニルアルコールに対し1000 ppm以下であることが必要であり、当該高分子量体成分量は、好ましくは100 ppm以下である。GPCによる重量平均分子量が25万以上である高分子量体成分の量が1000 ppmを超える場合、ろ過性、塗布特性及び現像特性に優れた微細パターン形成補助剤を得ることはできない。このようなGPCによる重量平均分子量が25万以上の高分子量体成分の樹脂中の含有率が1000 ppm以下の変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールを保護基を形成する化合物と反応させ、保護基を形成した後に、80℃以上、好ましくは90℃以上の加熱処理を行うことにより製造することができる。さらに経時安定性に優れた変性ポリビニルアルコールを得るためには、加熱処理を行う前に、脱金属イオン処理及び脱酸処理を行いポリマー溶液中の不純物を除去することが必要である。

25 ホルミル基、アセチル基、マロニル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、ホルマール基、アセタール基、ブチラール基、*t*-ブトキシカルボ

ニル基、エトキシエチレン基などの保護基で保護された変性ポリビニルアルコール及びその製造方法自体は、いずれも周知である。本発明において加熱処理、脱酸、脱金属イオン処理にかけられるこれら変性ポリビニルアルコールは、従来知られたいずれの方法によって製造されたものでもよい。例えば、アセタール基を保護基として有するポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールを水に溶解し、酸の存在下にアセトアルデヒドを反応させることにより製造される。ホルマール基、ブチラール基なども、ポリビニルアルコールとホルムアルデヒドあるいはブチルアルデヒドとを、前記アセタール基の導入方法と同様の方法によって反応させることにより形成することができる。本発明において用いられる変性ポリビニルアルコールは、水溶性であることが必要とされるため、反応後の変性ポリビニルアルコールが水溶性を有するようアセタール化度などの変性度を適度の範囲とすることが必要である。このことは、他の保護基の導入においても同様である。本発明においては、保護基として、ホルマール基、アセタール基およびブチラール基が好ましい。また、変性ポリビニルアルコールを製造するために用いられるポリビニルアルコールとしては、通常、重合度が300～2400、好ましくは500～1000、また鹸化度が70～99モル%、好ましくは88～95モル%であるものが用いられる。

本発明の変性ポリビニルアルコールの製造における加熱処理条件は、80℃以上であり、好ましくは90℃以上である。処理温度が80℃未満の場合には、処理後の変性ポリビニルアルコールの高分子量体成分量が十分には低減されず、このポリマーを用いて微細パターン形成補助剤を構成した場合、80℃以上での加熱処理の場合に比べ、当該補助剤の塗布欠陥、現像欠陥、ろ過性などの特性が劣ることとなるためである。加熱処理時間は、加熱温度によっても変わるため特に限定されるもので

はないが、好ましくは5分以上、より好ましくは15分以上である。また、加熱処理の際変性ポリビニルアルコールは溶媒に溶解され、溶液の状態で行われる。溶媒としては通常水が用いられ、濃度が5～20%程度とされて加熱処理される。

5 また、加熱に先立って行われる変性ポリビニルアルコールの酸分、金属イオンなどの不純物除去処理は、変性ポリビニルアルコールの水溶液を、例えばイオン交換樹脂を用いて処理することにより行うことができる。このような脱酸、脱金属イオン処理に用いられるイオン交換樹脂は、
10 多数のものが既に知られている。本発明においては、これら従来周知或いは公知のイオン交換樹脂のいずれのものを用いて、脱酸、脱金属イオン除去処理が行われてもよい。不純物除去処理を行った後の変性ポリビニルアルコールの金属イオン濃度及び酸分濃度は、例えば前者は1.0 ppm以下であることが、また後者は50 ppm以下、好ましくは5 ppm以下であることが好ましい。

15 本発明の微細パターン形成補助剤には、これら処理された変性ポリビニルアルコールの他に水溶性架橋剤及び溶媒が含有される。水溶性架橋剤は、酸により変性ポリビニルアルコールを架橋・硬化し、現像液に対し不溶性の膜を形成するものである限り、いずれのものも用いることができる。このような水溶性架橋剤としては、メラミン誘導体、グアニミン誘導体、
20 尿素誘導体、グリコールウリル、アルコキシアルキル化アミノ樹脂などが好ましいものとして挙げられる。これら水溶性架橋剤のうちメラミン誘導体の例としては、メラミン、メトキシメチル化メラミン、エトキシメチル化メラミン、プロポキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、ヘキサメチロールメラミンなどが挙げられる。また、
25 グアニミン誘導体の例としては、アセトグアニミン、ベンゾグアニミン、メチル化ベンゾグアニミンなどが挙げられる。さらに、尿素誘導体の例

としては、尿素、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸などが挙げられる。

一方、アルコキシアルキル化アミノ樹脂としては、アルコキシアルキル化メラミン樹脂、アルコキシアルキル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシアルキル化尿素樹脂などを挙げることができ、具体的には、メトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂などである。

これら水溶性架橋剤は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができ、その配合量は前記変性ポリビニルアルコール100重量部当たり、1～70重量部、好ましくは10～33重量部である。

また、溶媒としては、水または水と水溶性の有機溶剤との混合溶剤が用いられる。溶媒として用いられる水は、水であれば特に制限はなく、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により有機不純物、金属イオンを除去したもの、例えば純水が好ましい。一方、水溶性有機溶剤としては、水に対して0.1重量%以上溶解する溶剤であれば特に制限はなく、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール（IPA）等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエー

テルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン等のアミド類、γ－ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができ、好ましいものとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、n－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のC₁～C₄の低級アルコール、N，N－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。これら溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。これら溶剤は、水溶性樹脂組成物とした際にレジストパターンを溶解しない範囲で用いられる。

また、本発明の微細パターン形成補助剤には、必要に応じ、界面活性剤などの添加剤が含有させてもよい。界面活性剤としては、例えば3M社製のフロラード、三洋化成工業社製のノニポール、大日本インキ化学工業社製のメガファック、アセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシレートが挙げられる。

本発明の微細パターン形成補助剤は、水または水と水溶性溶剤の混合物100重量部当たり、加熱処理或いは不純物除去処理と加熱処理に付された変性ポリビニルアルコールを1～30重量部、好ましくは2～15重量部、水溶性架橋剤を0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部含むことが好ましい。

本発明の微細パターン形成補助剤が適用されるレジストパターンは、従来公知或いは周知の方法により形成したものでよい。その一例を、第1図(a)及び(b)を参照しつつ説明する。まず、第1図(a)に示されるように、例えば半導体基板1などの被加工基板上に、化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を塗布し、必要に応じプリベーク(例えば、
5 ベーク温度：70～150℃で1分程度)を行い、フォトレジスト層2を形成する。次いで、図示されていないフォトマスクを介して露光した後、必要に応じポストエクスポージャーベーク(PEB)(例えば、ベーク温度：50～150℃)を行い、現像し、更に、必要であれば現像後
10 ベーク(例えば、ベーク温度：60～120℃)を行って、第1図(b)に示されるようにポジのレジストパターン3が形成される。

上記のレジストパターンの形成において用いられる半導体基板は、ベアな半導体基板でもよいが、必要に応じ表面にシリコン酸化膜やアルミニウム、モリブデン、クロムなどの金属膜、ITOなどの金属酸化膜、
15 ポリシリコンなどのシリコン膜を有するシリコンなどの基板、或いは更にこれら基板上に、回路パターン或いは半導体素子などが形成された基板とされてもよい。また、化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物の塗布は、例えばスピンコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、浸漬塗布法など従来公知の方法によればよい。露光光源としては、例えばKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーなどの遠
20 紫外線、X線、電子線などが用いられる。更に、フォトレジスト膜の現像剤は、使用する化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を現像することのできるものであればいずれのものでもよく、通常水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液が用いられる。
25 現像法は、パドル法、スプレー法など、従来フォトレジストを現像するために用いられている方法によればよい。なお、感放射線性樹脂組成物

は、レジストパターン形成後の露光及び／又は加熱により、レジストパターン 3 から酸が被覆層 4 に拡散されるものであればよく、上記の化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物に限られるものではない。

5 次いで、レジストパターン上に酸で架橋された被覆層を形成し、レジストパターン間の距離を狭くし、露光波長の限界解像度以下のパターンを形成する方法を、第 1 図 (c) ～ (e) を参照しつつ説明する。まず、第 1 図 (c) に示すように、レジストパターン 3 上に、本発明の微細パターン形成補助剤を塗布し、必要に応じベーク（例えば、ベーク温度：65～85℃で1分程度）して、被覆層 4 を形成する。次いでレジスト
10 パターン 3 から酸を被覆層 4 に拡散させるため、露光及び／又はベーク（例えば、ベーク温度：90～140℃で1分程度）する。これによりレジストパターン 3 から酸が拡散し、第 1 図 (d) に示されるように、被覆層 4 に架橋・硬化層 5 が形成される。被覆層 4 を専用の現像液で現像して、架橋・硬化していない被覆層を除去することにより、第 1 図 (e) に示されるように、架橋・硬化層 5 により太らされたパターンが形成され、結果として、レジストパターン間が狭くなり、露光波長の限界解像度以下のパターンが形成される。形成されたパターンは、エッチングマスク、イオン注入マスクなど、基板の微細加工或いは被処理レジストマスクとして用いられる。

20

発明を実施するための最良の形態

本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

製造例（アセタール化ポリビニルアルコールの製造）

25 ケン化度 88%、重合度 500 のポリビニルアルコール（PVA）（日本合成化学社製）を、塩酸触媒下でアセトアルデヒドと反応させること

によりアセタール化し、その後、水酸化ナトリウム水溶液で中和処理をして、アセタール化率30モル%の変性PVA（ポリマーa）を合成した。ポリマーaのナトリウムイオン含有量は28ppm、酢酸イオン含有量は1250ppm、クロルイオン含有量は221ppmであった。

5 次いで、ポリマーa中の金属イオンを除去するため、イオン交換樹脂アンバーライトEG-290（オルガノ製）を用い、脱金属イオン処理を行い、次いで酸分を除去するため、イオン交換樹脂アンバーリストIRA96SB（オルガノ製）を用い脱酸処理を行い、脱金属イオン及び脱酸された変性PVA（ポリマーA）を得た。ポリマーAは、最終的に
10 10%濃度水溶液として調製された。前記イオン交換処理により、変性PVAのナトリウムイオン含有量は28ppmから5ppbに、酢酸イオン含有量は1250ppmから41ppmに、クロルイオン含有量は221ppmから1ppm以下に低減した。

なお、ナトリウムイオンは原子吸光法にて、酢酸イオン、クロルイオンについてはイオンクロマトグラフィー法にて測定した。
15

実施例1

ポリマーAの10重量%水溶液1kgを三口フラスコに入れ、オイルバスにより100℃で180分間加熱処理し、ポリマーBを得た。ポリマーBの、GPCによる重量平均分子量が25万以上の高分子量体成分
20 （以下、単に「高分子量体成分」という。）量の測定及びろ過性の評価を、以下のとおりに行った。結果を表1に示す。

ポリマーの高分子量体成分量の測定

GPC測定装置として、LCモジュール1（ウォータース社製）を用い、カラムは、SB-800P、SB-804HQ、SB-803HQ、SB-802.5HQ（いずれも昭和電工（株）製）を使用した。
25 溶離液は、0.1モル/リットルの硝酸ナトリウム水溶液9重量部に対

して、アセトニトリル 1 重量部を加えることにより調製した。流速は 0.8 ミリリットル (m l) / 分 (m i n)、サンプル注入量は 200 マイクロリットル (μ l)、カラム温度は 40 °C とした。

測定は、ポリマー B の 10 重量% 水溶液 0.50 g を溶離液 10 m l に溶解し、上記条件にて G P C により分子量に応じた分離を行い、ポリエチレングリコール換算にて重量平均分子量が 25 万以上の高分子量体成分を検出、検量することにより行った。検量は、ポリエチレングリコール換算にて重量平均分子量が 25 万以上の高分子量体成分の、メインのピーク面積に対する面積比より計算した。

ろ過性の評価

孔径 0.20 μ m、直径 13 m m のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 製フィルター (マイクロリス社製) を使用し、窒素 1.4 k g f / c m² にて加圧ろ過して、ポリマー B の 3 重量% 水溶液の濾過速度の変化を調べた。ろ過性の評価は、ろ過開始後 2 - 3 分の間の 1 分間のろ過量と 9 - 10 分の間の 1 分間のろ過量を測定、比較し、下記評価基準により評価した。

(ろ過性の評価基準)

○ : ろ過開始後 2 - 3 分の間の 1 分間のろ過量に対する 9 - 10 分の間の 1 分間のろ過量の減少が 30 % 以下

× : ろ過開始後 2 - 3 分の間の 1 分間のろ過量に対する 9 - 10 分の間の 1 分間のろ過量の減少が 30 % 超

実施例 2

ポリマー A の 10 重量% 水溶液 1 k g を三口フラスコに入れ、オイルバスにより 100 °C で 15 分間加熱処理し、ポリマー C を得た。実施例 1 と同様にして G P C 測定を行い、ポリマー C の高分子量体成分量を求めた。また、実施例 1 と同様にして、ろ過性の評価を行った。結果を表

1 に示す。

実施例 3

ポリマー A の 10 重量%水溶液 1 k g を三口フラスコに入れ、オイル
バスにより 80℃で 180 分間加熱処理し、ポリマー D を得た。実施例
5 1 と同様にして G P C 測定を行い、ポリマー D の高分子量体成分量を求
めた。また、実施例 1 と同様にして、ポリマー D のろ過性の評価を行っ
た。結果を表 1 に示す。

比較例 1

製造例で得たポリマー A の G P C 測定を実施例 1 と同様に行い、ポリ
10 マー A の高分子量体成分量を求めた。また、実施例 1 と同様にして、ポ
リマー A のろ過性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 2

ポリマー A の 10 重量%水溶液 1 k g を三口フラスコに入れ、オイル
バスにより 60℃で 180 分間加熱処理し、ポリマー E を得た。実施例
15 1 と同様にして G P C 測定を行い、ポリマー E の高分子量体成分量を求
めた。また、実施例 1 と同様にして、ポリマー E のろ過性の評価を行っ
た。結果を表 1 に示す。

表 1

	ポリマー	加熱温度 (℃)	加熱時間 (分)	高分子量体成分量 (p p m)	ろ過性の 評価
実施例 1	B	100	180	100 以下	○
実施例 2	C	100	15	100 以下	○
実施例 3	D	80	180	300	○
比較例 1	A	—	—	2700	×
比較例 2	E	60	180	2400	×

表 1 から、変性 P V A を 8 0 ° C 以上の温度で加熱処理することにより、ポリマー中の高分子量体成分量が大幅に低減され、また高分子量体成分量の少ない本発明の変性 P V A はろ過性も極めて良好であることが分る。

5 実施例 4

(微細パターン形成補助剤の調製)

実施例 1 で得られたポリマー B 1 0 0 重量部と尿素誘導体の水溶性架橋剤 1 9 重量部とを、純水と水溶性有機溶剤であるイソプロピルアルコールとの混合溶媒（純水 9 5 重量部に対して、イソプロピルアルコール
10 5 重量部） 1 4 7 0 重量部に溶解し、微細パターン形成補助剤 B（組成物 B）を調製した。

次いで、組成物 B を、以下の「塗布後の欠陥検査」及び「現像後の欠陥検査」に付した。

(塗布後の欠陥検査)

15 組成物 B を 8 インチのベア (B a r e) なシリコンウエハ上に回転塗布し、8 5 ° C で 7 0 秒間ダイレクトホットプレートによりベークして、0 . 3 5 μ m 厚の膜を形成した。表面欠陥検査計 (K L A テンコール社製の K L A - 2 1 1 5) により、塗布膜の欠陥検査を行った。塗布後の欠陥数の評価は、ウエハ上の全塗布欠陥数によった。結果を表 2 に示す。

20 (現像後の欠陥試験)

A Z K r F - 1 7 B 8 0 (クラリアント社製、「A Z」は登録商標(以下同じ)) を、8 インチのベア (B a r e) なシリコンウエハ上にスピン塗布し、1 8 0 ° C で 6 0 秒間ダイレクトホットプレートによりベークし、0 . 0 8 0 μ m 厚の反射防止膜を形成した。さらに A Z D X 5 2 4 0
25 P (7 c P) (クラリアント社製) をスピン塗布し、9 0 ° C で 6 0 秒間ダイレクトホットプレートによりベークして、0 . 4 5 0 μ m 厚のレジス

ト膜を形成した。このレジスト膜を248.4nm KrFエキシマレーザー光により、バイナリーマスクを介し選択的に露光し、120℃で60秒間ダイレクトホットプレートにてポストエクスポージャーバーク（PEB）した後、現像液としてAZ 300MIF（クラリアント社製；2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）を用い、60秒間パドル現像することにより、シリコンウエハ上にホールパターンを形成した。このホールパターン上に、組成物Bを回転塗布し、85℃で70秒間ダイレクトホットプレートにてバークして、0.350μmの膜を形成した。次いで、レジスト層と微細パターン形成補助剤との界面での架橋反応を促進させるため、110℃で70秒間、ダイレクトホットプレートにてバーク（ミキシングバーク）を行った後、AZ R2 developer（クラリアント社製）で60秒間流水現像することにより、微細パターンの形成を行った。表面欠陥検査計（KLAテンコール社製のKLA-2115）を使用し、現像後の欠陥検査測定を行った。現像後の欠陥数の評価は、現像後のホールパターンにブリッジなどが形成され、ホールパターンが綺麗に抜けて現像されていない場合を現像後の欠陥とし、ウエハ上の全欠陥数を、現像後の欠陥数とした。結果を表2に示す。

実施例 5

ポリマーBに替えて実施例2で得られたポリマーCを用いることを除き実施例4と同様にして、微細パターン形成補助剤C（組成物C）を調製した。実施例4と同様にして、組成物Cの「塗布後の欠陥検査」及び「現像後の欠陥検査」を行った。結果を表2に示す。

実施例 6

ポリマーBに替えて実施例3で得られたポリマーDを用いることを除き実施例4と同様にして、微細パターン形成補助剤D（組成物D）を調

製した。実施例 4 と同様にして、組成物 D の「塗布後の欠陥検査」及び「現像後の欠陥検査」を行った。結果を表 2 に示す。

比較例 3

5 ポリマー B に替えて、製造例で得た加熱処理されていないポリマー A を用いることを除き実施例 4 と同様にして、微細パターン形成補助剤 A (組成物 A) を調製した。実施例 4 と同様にして、組成物 A の「塗布後の欠陥検査」及び「現像後の欠陥検査」を行った。結果を表 2 に示す。

比較例 4

10 ポリマー B に替えて比較例 2 で得られたポリマー E を用いることを除き実施例 4 と同様にして、微細パターン形成補助剤 E (組成物 E) を調製した。実施例 4 と同様にして、組成物 E の「塗布後の欠陥検査」及び「現像後の欠陥検査」を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

	ポリマー	高分子量体成分量 (ppm)	塗布後欠陥数 (個/ウエハ)	現像後欠陥数 (個/ウエハ)
実施例 4	B	100 以下	50	65
実施例 5	C	100 以下	55	72
実施例 6	D	300	75	84
比較例 3	A	2700	160	183
比較例 4	E	2400	112	146

15 表 2 から、高分子量体成分量の極めて少ない変性 PVA を用いて調製された本発明の微細パターン形成補助剤では、加熱処理が行われず、或いは適切な加熱処理が行われおらず、高分子量体成分量が 1000 ppm を超える変性 PVA を用いた微細パターン形成補助剤に比べ、塗布及

びパターン形成時の塗布欠陥及び現像欠陥数が大幅に改善されており、本発明の微細パターン形成補助剤が極めて優れた特性を有するものであることが分る。

(経時安定性評価)

5 実施例 7

ポリマー B を室温 (25℃) 及び低温 (5℃) で保存し、2 週間後、及び 1 ヶ月後に再度 GPC にて高分子量体成分量を測定した。結果を表 3 に示す。

比較例 5

- 10 イオン交換処理のされていない製造例のポリマー a の 10 重量%水溶液 1 kg を三口フラスコに入れ、オイルバスにより 100℃ で 180 分間加熱処理し、ポリマー F を得た。実施例 1 と同様に GPC にてポリマー F の高分子量体成分量を測定したところ、100 ppm 以下と良好な結果であった。ポリマー F を室温 (25℃) 及び低温 (5℃) で保存し、
- 15 2 週間後、及び 1 ヶ月後に再度 GPC にて高分子量体成分量を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3 経時安定性試験結果 (高分子量体成分量 (ppm))

	保管前	2 週間保管後		1 ヶ月保管後	
		5℃保管	25℃保管	5℃保管	25℃保管
実施例 7	100 以下	100	200	200	200
比較例 5	100 以下	4000	5800	9900	10800

- 表 3 から、不純物除去工程を行うことによって経時安定性に優れた変性ポリビニルアルコールを供給できることが分る。
- 20

発明の効果

以上詳しく述べたように、本発明により、ろ過性が良好で、かつ塗布時あるいはパターン形成時に欠陥の少ない、優れた特性を有する微細パターン形成補助剤、その原料ポリマー並びに該原料ポリマーの製造法が提供される。さらに本発明により、経時安定性に優れた微細パターン形成補助剤とその原料ポリマー並びに該原料ポリマーの製造方法を提供することができる。これにより、半導体等の電子部品や三次元微細構造物製造のための微細加工において、露光波長の限界解像度以下のサイズのパターンを、設計通りのデザインルールに従って、高精度、高スループットで形成することができる。

産業上の利用の可能性

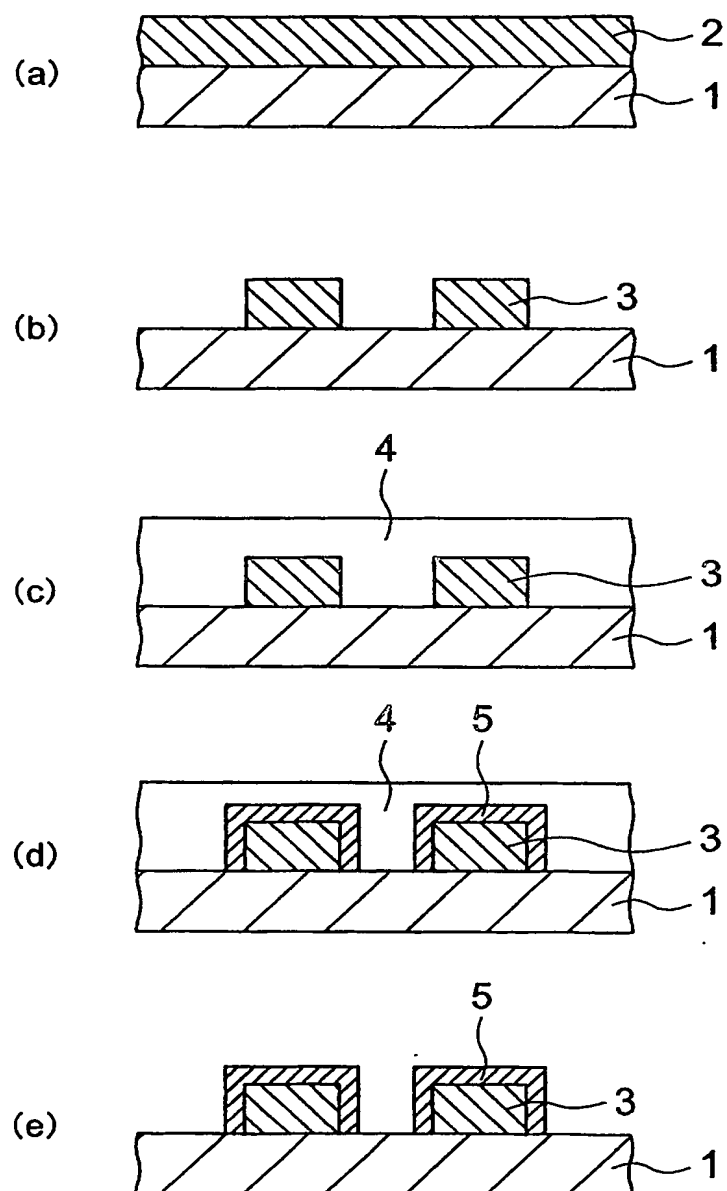
本発明の微細パターン形成補助剤は、半導体等の電子部品やマイクロマシンなどの三次元微細構造物を製造する際の微細加工において、露光波長の限界解像度以下のサイズのレジストパターンを形成するために用いられる。また本発明の変性ポリビニルアルコールは、前記微細パターン形成補助剤を構成する材料として好ましく用いられる。

請 求 の 範 囲

1. 保護基で保護された変性ポリビニルアルコール、水溶性架橋剤、及び水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を含有する微細パターン形成補助剤において、前記保護基で保護された変性ポリビニルアルコールの、
5 ゲル透過クロマトグラフィー法により求めてポリエチレングリコール標準物質より計算した重量平均分子量が25万以上の高分子量体成分量が、当該変性ポリビニルアルコール中1000ppm以下であることを特徴とする微細パターン形成補助剤。
- 10 2. 請求の範囲第1項に記載の微細パターン形成補助剤において、保護基で保護された変性ポリビニルアルコールが、酸分及び金属イオンの除去処理がなされたものであることを特徴とする微細パターン形成補助剤。
3. ゲル透過クロマトグラフィー法により求めてポリエチレングリコール標準物質より計算した重量平均分子量が25万以上の高分子量体成分
15 量が、1000ppm以下である保護基で保護された変性ポリビニルアルコール。
4. 保護基で保護された変性ポリビニルアルコールの溶液を80℃以上の温度で加熱処理することを特徴とする、請求の範囲第3項に記載の保護基で保護された変性ポリビニルアルコールの製造方法。
- 20 5. 請求の範囲第4項に記載の保護基で保護された変性ポリビニルアルコールの製造方法において、保護基で保護された変性ポリビニルアルコール溶液の加熱が、当該溶液の酸分及び金属イオンを除去する工程の後に行われることを特徴とする保護基で保護された変性ポリビニルアルコールの製造方法。

1/1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F16/00, C08F8/00, C08L29/00, G03F7/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F16/00-16/38, C08F8/00, C08F6/00-6/28, C08L29/00-29/14,
G03F7/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-200805 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 September, 1991 (02.09.91), Claims; page 2, lower left column, lines 2 to 6; examples (Family: none)	3-4
X	JP 51-125154 A (Kuraray Co., Ltd.), 01 November, 1976 (01.11.76), Claims; page 1, lower left column; page 2, lower right column, lines 15 to 19; examples (Family: none)	3-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2004 (07.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003650

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 51-125155 A (Kuraray Co., Ltd.), 01 November, 1976 (01.11.76), Claims; page 1, lower left column; page 2, lower right column, line 19 to page 3, upper left column, line 3; examples (Family: none)	3-4
X	JP 36-22145 B (Kurashiki Rayon Kabushiki Kaisha), 16 November, 1961 (16.11.61), Claims; examples (Family: none)	3-4
X	JP 63-278911 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 16 November, 1988 (16.11.88), Claims; examples (Family: none)	3
A	JP 2001-19860 A (Clariant International Ltd.), 23 January, 2001 (23.01.01), Claims & EP 1152036 A1 & US 6555607 B1 & WO 2001-735 A1	1-2
A	JP 2001-89520 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Claims (Family: none)	3-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003650

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to the subject matters of claims 1-5 is "a modified polyvinyl alcohol protected by a protective group, wherein the content of high-molecular components having a weight-average molecular weight, as determined through measurement by gel permeation chromatography ..., of 250,000 or higher is up to 1,000 ppm."

However, as a result of a search, it has become obvious that the modified polyvinyl alcohol is not novel because it is disclosed in document JP 3-200805 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.) 1991.09.02; the claims; page 2, lower left column, lines 2 to 6; Example; etc.
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003650

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

As a result, the common matter is considered to be within the scope of the prior art. Consequently, this common matter is not regarded as a special technical feature in the meaning of the second sentence in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

Therefore, it is obvious that the subject matters of claims 1-5 do not comply with the requirement of unity of invention. Incidentally, the International Preliminary Examining Authority considers that the scope in which the requirement of unity of invention is satisfied is as follows.

Claims 1-2 or claims 3-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F16/00、C08F8/00、C08L29/00、G03F7/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F16/00-16/38、C08F8/00、C08F6/00-6/28、
C08L29/00-29/14、G03F7/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 3-200805 A (積水化学工業株式会社) 199 1. 09. 02, 特許請求の範囲、第2頁左下欄第2行から第6 行、実施例 (ファミリーなし)	3-4
X	J P 51-125154 A (株式会社クラレ) 1976. 1 1. 01, 特許請求の範囲、第1頁左下欄、第2頁右下欄第15行 から第19行、実施例 (ファミリーなし)	3-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 純

4 J 3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 51-125155 A (株式会社クラレ) 1976. 1 1. 01, 特許請求の範囲、第1頁左下欄、第2頁右下欄第19行 から第3頁左上欄第3行、実施例 (ファミリーなし)	3-4
X	J P 36-22145 B (倉敷レイヨン株式会社) 196 1. 11. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	3-4
X	J P 63-278911 A (日本合成化学工業株式会社) 1 988. 11. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	3
A	J P 2001-19860 A (クラリアント インターナシ ョナル リミテッド) 2001. 01. 23, 特許請求の範囲 & EP 1152036 A1 & US 6555607 B1 & WO 2001/735 A1	1-2
A	J P 2001-89520 A (積水化学工業株式会社) 20 01. 04. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3-5

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-5に係る発明の共通の事項は、「ゲル透過クロマトグラフィーにより求めて・・・重量平均分子量が25万以上の高分子量体成分量が、1000ppm以下である保護基で保護された変性ポリビニルアルコール」である。

しかしながら、調査の結果、上記変性ポリビニルアルコールは、文献JP 3-200805 A (積水化学工業株式会社) 1991.09.02, 特許請求の範囲、第2頁左下欄第2行から第6行、実施例等に関示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、上記共通事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、上記共通事項は特別な技術的特徴ではない。

よって、請求の範囲1-5に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。尚、国際予備審査機関が発明の単一性の要件を満たすと考える範囲は、次のとおりである。

請求項1-2または請求項3-5

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第IV欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明の保護基で保護された変性ポリビニルアルコール (PVA) は、ゲル透過クロマトグラフィー法により求めてポリエチレングリコール標準物質より計算した重量平均分子量が25万以上である高分子量体成分の量が、当該変性ポリビニルアルコール中1000ppm以下である変性PVAである。この変性PVAは、アセタール化PVAなどの水溶性変性PVAをイオン交換処理して、脱金属イオン、脱酸を行った後、80℃以上の加熱処理を行うことにより製造される。本発明の微細パターン形成補助剤は、前記本発明の変性PVAと水溶性架橋剤と水又は水及び水溶性有機溶剤との混合溶媒を含有する。